

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10125469 A**

(43) Date of publication of application: **15.05.98**

(51) Int. Cl

H05B 33/26

(21) Application number: **08299745**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(22) Date of filing: **24.10.96**

(72) Inventor: **ARAI MICHIO**

(54) **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

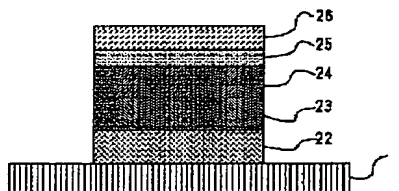
contrast can be improved by providing a surface of one of the electrodes with a material, which can effectively absorb the light.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the projection of the emitted light from both of a negative electrode side and a positive electrode side by providing a light emitting layer between a negative electrode and a positive electrode, and forming a light emitting layer side of the negative electrode with a conductor layer, and providing the other side of the negative electrode opposite to the light emitting side with a transparent electrode.

SOLUTION: A positive electrode 22, a hole filling and transporting layer 23, a light emitting and electron filling and transporting layer 24, and a negative electrode, which is formed of a conductor layer 25 and a transparent electrode layer 26, are laminated in order on a base material 21 so as to form an organic electroluminescent element. The negative electrode and the positive electrode 22 are respectively provided with the translucent characteristic. Material and thickness of the transparent electrode to be used for the positive electrode are decided so as to obtain the light transmittance at 80% or more. Since both the electrodes have translucent characteristic, range of usage is widened such as a transparent display and a display utilizing a pattern of a back ground. Furthermore,



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-125469

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/26

識別記号

F I

H 0 5 B 33/26

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-299745

(22) 出願日 平成8年(1996)10月24日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

ティーディーケー株式会社内

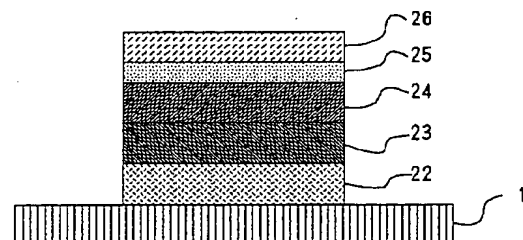
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機EL発光素子

(57) 【要約】

【課題】 透光性を有し、発光した光を陰電極、陽電極双方の側から取り出すことが可能で、しかも熱処理の必要のない陰電極を有する有機EL発光素子を提供する。

【解決手段】 陰電極と陽電極との間に発光層を有し、前記陰電極と陽電極とが共に透光性を備え、前記陰電極は発光層側に設けられ、厚さ10nm以下、仕事関数4eV以下の金属または合金製の導電体層と、発光層と反対側に酸化インジウムに亜鉛をドーピングした透明電極とを有し、必要により、導電体層と透明電極との間にバッファ層を有する構成とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰電極と陽電極との間に発光層を有し、前記陰電極と陽電極とが共に透光性をもち、

前記陰電極は、発光層側に設けられた厚さ10nm以下、仕事関数4eV以下の金属または合金製の導電体層と、発光層と反対側に酸化インジウムに亜鉛をドーブした透明電極とを有する有機EL発光素子。

【請求項2】 前記陰電極は導電体層と透明電極との間にバッファ層を有する請求項1の有機EL発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL発光素子（以下、有機EL素子ともいう）に関し、さらに詳細には、発光層に電子を供給する陰電極に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機EL発光素子が盛んに研究されている。これは、例えば図2に示すように、ガラス基板21上に形成された錫ドーブ酸化インジウム（ITO）などの透明電極（陽電極）22上にテトラフェニルジアミン（TPD）などのホール輸送材料を蒸着等により薄膜（ホール輸送層）23とし、さらにアルミキノリノール錯体（Alq₃）などの蛍光物質を発光層24として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極（陰電極）25'を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100～1000cd/cm²ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】このような有機EL素子の陰電極として用いられる材料は、発光層へ電子を多く注入するものが有効であると考えられている。換言すれば、仕事関数の小さい材料ほど陰電極として適していると言える。仕事関数の小さい材料としては種々のものがあるが、EL発光素子の陰電極として用いられるものとしては、例えば特開平2-15595号公報に記載されているMgAg、MgIn等の合金や、アルカリ金属と仕事関数の大きな金属との組み合わせとしてAlCa、AlLi等の金属間化合物が知られている。

【0004】ところで、有機EL素子が上記図2のような構造の場合、陰電極25'側には透光性がないため、陽電極22側から発光した光を取り出すこととなる。このため発光装置、あるいは表示装置として使用する場合には、その用途が限定されてしまう。

【0005】また、マトリクスディスプレイ等の表示装置として使用した場合、発光した光の一部は陰電極薄膜25'で反射し、この反射光も陽電極22側から放出されることとなるが、陰電極25'の反射率によっては反射光の回り込みにより、表示画面のコントラストが低下してしまう。また、屋外での使用や照明の強い場所を使用する場合には、外部から進入した太陽光等の強い光が反射光となり、さらにコントラストを低下させる要因と

なっていた。

【0006】有機EL素子の発光光を陰電極、陽電極双方の側から取り出す試みとしては、例えばSID96DIGEST・18514.2:Novel Transparent Organic Electroluminescent Devices G.Gu,V.BBulovic,P.E.Burrows,S.RForrest,M.E.Tompsonに記載されているMg・AgとITOを陰電極に用いたものが知られている。この例ではAlq₃の発光層側にMg・Agを厚さ100オングストロームに設け、その上にITOを積層して陰電極としている。そして、駆動電圧10V、発光輝度500cd/m²で、陰電極、陽電極側双方とも波長480～570nmの範囲でほぼ同等の透過性を示している。

【0007】しかし、上記のMg・AgとITOを使用した陰電極の場合、ITOは成膜直後の膜では低抵抗とならないため、効率が低下してしまう。また、ITOを室温で低抵抗とするためには、さらに加熱処理を行わなければならないが、加熱処理により有機EL素子がダメージを受け、機能が損なわれるという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透光性を有し、発光した光を陰電極、陽電極双方の側から取り出すことが可能で、しかも熱処理の必要のない陰電極を有する有機EL発光素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明により達成される。

(1) 陰電極と陽電極との間に発光層を有し、前記陰電極と陽電極とが共に透光性をもち、前記陰電極は、発光層側に設けられた厚さ10nm以下、仕事関数4eV以下の金属または合金製の導電体層と、この導電体層の発光層と反対側に酸化インジウムに亜鉛をドーブした透明電極とを有する有機EL発光素子。

(2) 前記陰電極は導電体層と透明電極との間にバッファ層を有する上記(1)の有機EL発光素子。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0011】本発明の有機EL発光素子は、陰電極と陽電極とが共に透光性を備え、前記陰電極は仕事関数4eV以下、厚さ10nmの金属、合金製の導電体層を発光層側に、錫ドーブ酸化インジウム(In₂O₃+ZnO)

〔以下IZOと記載する場合がある〕の透明電極を発光層と反対側に有する。ここで透光性を有するとは、発光波長帯域を含む少なくとも100nmの間隔で受ける波長領域の光の40%を超える量を透過することを意味する。

【0012】導電体層を仕事関数が4eV以下とすることにより、電子の注入効率が向上し、ひいては発光効率も向上する。仕事関数が4eV以下となる金属としては、例えばK、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、

Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等が挙げられ、仕事関数が4eV以下となる合金としては、例えばAg・Mg (Ag: 1~20at%)、Al・Li (Li: 0.5~10at%)、In・Mg (Mg: 50~80at%)、Al・Ca (Ca: 5~20at%)等が挙げられ、なかでもAg・Mg、Al・Liが好ましい。

【0013】このような仕事関数が4eV以下の導電体層の厚さは10nm以下であり、好ましくは3~10nm、さらには3~8nmの範囲が好ましい。厚さが10nmを超えると、透過光の透過率が不十分となる。厚さが薄すぎると、膜物性の点で問題がある。この導電体層のシート抵抗は1~50Ω/□程度が好ましい。

【0014】この導電体層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、さらにはDCスパッタ法により形成することが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~4W/cm²、特に0.5~1W/cm²の範囲が好ましい。

【0015】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1~20Pa程度でよい。

【0016】透明電極としては錫ドーブ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドーブ酸化インジウム(IZO)等が存在するが、本発明では成膜直後から低抵抗であって、エージングの必要がないIZOを用いる。このIZOは、通常In₂O₃とZnOとを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。InO_y・ZnO_zとすると、Yは1.0~2.0、Zは0.8~1.2の範囲が好ましい。In₂O₃に対しZnOの混合比は、モル%で1~20%が好ましく、さらには5~12%が好ましい。その他にSn、Ti、Pb等が酸化物の形で、酸化物換算にして1モル%以下含まれていてもよい。

【0017】このIZO薄膜は共蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはIn₂O₃にZnOをドーブしたターゲットを用いたスパッタ法により形成することが好ましい。スパッタ法により陰電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものより発光輝度の経時変化が少ない。RFスパッタ装置の周波数としてはRF帯域であれば特に限定するものではないが、通常13.56MHzが使用される。その電力としては、好ましくは0.1~4W/cm²、特に0.5~1W/cm²の範囲が好ましい。

【0018】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1~20Pa程度でよい。

【0019】このようなIZO層の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、好ましくは

50~500nm、さらには50~300の範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、製造時の膜強度や電子輸送能力の点で問題がある。

【0020】このような、仕事関数4eV以下、厚さ10nm以下の導電体層と、(In₂O₃+ZnO)の透明電極層とからなる陰電極全体の厚さは、50nm以上、好ましくは200nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、500nm以下でよい。

10 【0021】上記導電体層と透明電極との界面での反応による導電体層の酸化を防止するため、両者の間にバッファ層を設けることが好ましい。このバッファ層には、好ましくはTi、Cr、Ta等の金属、あるいはこれらの窒化物を用いることが好ましい。バッファ層の厚さは5~20nm、好ましくは5~10nmの範囲がよい。

20 【0022】本発明の有機発光素子の構成例を図1に示す。同図に示されるEL素子は、基板21上に、陽電極22、正孔注入・輸送層23、発光および電子注入輸送層24、導電体層25と透明電極層26との陰電極を順次有する。

【0023】本発明のEL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層と陰電極との間に電子注入輸送層を介在させた構成とすることもできる。

【0024】陰電極は前述のように成膜し、発光層等の有機物層は真空蒸着等により、陽電極は蒸着やスパッタ等により成膜することができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ(TFT)であって、そのパターンに応じて各膜を形成することでそのまま表示および駆動パターンとすることもできる。最後に、SiO_x等の無機材料、テフロン等の有機材料からなる保護層を形成すればよい。

【0025】保護層は、透明な材料(例えばSiO₂、SIALON等)を選択して用いるか、あるいは厚さを制御して透明(好ましくは発光光の透過率が80%以上)となるようにすればよい。一般に、保護層の厚さは50~1200nm程度とする。保護層は一般的なスパッタ法、蒸着法等により形成すればよい。

【0026】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にもプラスチック板等の透明な材料を用いることもできる。

50 【0027】次に、本発明のEL素子に設けられる有機

物層について述べる。

【0028】発光層は、正孔（ホール）および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0029】電荷輸送層は、陽電極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、正孔注入輸送層とも称される。

【0030】このほか、必要に応じ、例えば発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなど、前述のように、発光層と陰電極との間に、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する電子注入輸送層を設けてもよい。

【0031】正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0032】なお、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれにおいて、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0033】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～100nm程度、特に10～100nmとすることが好ましい。

【0034】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。電子もしくは正孔の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で100nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0035】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0036】本発明のEL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報等に開示されているようなトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の金属錯体色素が挙げられる。この他、これに加え、あるいは単体で、キナクリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1-2-フタロペリノン誘導体等を用いることもできる。発

光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着等すればよい。

【0037】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0038】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0039】また、正孔注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジジン化合物（テトラアリアルジアンないしテトラフェニルジアン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0040】正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層とに分けて設ける場合は、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフ

リーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0041】正孔注入輸送層は、発光層と同様に上記の化合物を蒸着して形成すればよい。

【0042】本発明において、陽電極として用いられる透明電極は、好ましくは発光した光の透過率が80%以上となるように陽電極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、錫ドーパ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドーパ酸化インジウム(IZO)、SnO₂、ドーパントをドーパしたポリピロールなどを陽電極に用いることが好ましい。また、陽電極の厚さは10~500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要である。

【0043】基板材料としては、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0044】このように、双方の電極が透光性を有することから透明なディスプレイ(ウインドウディスプレイ)や背景の模様を利用したディスプレイ等のように応用範囲が広がり、さらに、一方の電極面へ光の吸収効果の高い物質を設けることによりコントラストを高めることもでき、広範囲な環境条件で見やすいディスプレイとすることができる。また、このような物質を何れかの電極側に設けるためには、フィルム状等に成形して基板あるいは保護層等に張り付ければよい。

【0045】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、5~20V程度とされる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0047】＜実施例1＞ガラス基板上にITOを厚さ200nmにスパッタ法にて透明電極としてパターンニングし、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。この透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0048】次いで減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアニノー1,1'-ビフェニル(TPD)を蒸着速度0.2nm/secで55nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0049】さらに、減圧を保ったまま、Alq₃:トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを蒸着速度0.

2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0050】次いで、真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、DCスパッタ法にてAg・Mg合金(Mg:5at%)をターゲットとして、導電体層をレート10nm/minで、30nmの厚さに成膜した。続けてRFスパッタ法にて、ターゲットにIn₂O₃にZnOを5%ドーパしたものを、透明電極薄膜を、レート50オングストローム/minで、170nmの厚さに成膜し、陰電極とした。このときのスパッタガスにはArを用い、ガス圧は室温で1Paとした。また、投入電力は周波数13.56MHzで1W/cm²、基板・ターゲット間は8cmであった。このときの透明電極のシート抵抗は17Ω/□、陰電極全体では30Ω/□であった。また、導電層であるAg・Mg薄膜の膜組成はターゲットと同一であり、その仕事関数は3.8eVであった。

【0051】最後にSiO₂を100nmの厚さにスパッタして保護層として、有機薄膜発光素子(EL素子)を得た。

【0052】この有機薄膜発光素子に直流電圧を印加し、10mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させた。陰電極側から観察して初期には、8.5V、250cd/cm²の緑色(発光極大波長λ_{max}=520nm)の発光が確認できた。また、この陰電極の発光波長帯域における光の透過率は60%であった。輝度の半減時間は500時間で、その間の駆動電圧の上昇は2Vであった。また、ダークスポットの出現および成長は全くなかった。さらにその後も電流リークを起こさず、安定した発光を継続した。

【0053】＜実施例2＞実施例1において、陰電極の導電体層をAlLi合金(Li:3at%)にかえて同様に形成した。このときの導電層の膜組成はターゲットと同一であり、その仕事関数は3.9eVであった。その後、TiNをターゲットとしてバッファ層を5nmに成膜し、次いで実施例1と同様にして透明電極を形成し、陰電極とした有機EL素子を得た。このときの陰電極全体のシート抵抗は15Ω/□であった。

【0054】この有機薄膜発光素子に直流電圧を印加し、10mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させた。陰電極側から観察して初期には、8.5V、260cd/cm²の緑色(発光極大波長λ_{max}=520nm)の発光が確認できた。また、この陰電極の発光波長帯域における光の透過率は51%であった。輝度の半減時間は500時間で、その間の駆動電圧の上昇は1.7Vであった。また、ダークスポットの出現および成長は全くなかった。さらにその後も電流リークを起こさず、安定した発光を継続した。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、透光性を有し、発光した光を陰電極、陽電極双方の側から取り出すことが可能

で、しかも電子注入効率が高く熱処理の必要のない陰電極を有する有機EL発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

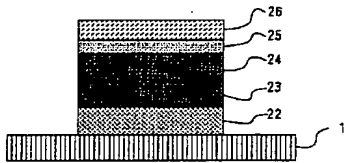
【図1】本発明の有機EL発光素子の基本構成を示す概念図である。

【図2】従来の有機EL素子の構成例を示す概念図である。

【符号の説明】

- 21 基板
- 22 陽電極
- 23 正孔注入・輸送層
- 24 発光層
- 25 導電体層
- 25' 陰電極
- 26 透明電極（IZO）層

【図1】



【図2】

